PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-007019

(43)Date of publication of application: 11.01.2000

(51)Int.CI. B65D 65/40 C08L 25/04

(21)Application number: 10-187035 (71)Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing: 18.06.1998 (72)Inventor: SATO NAOHIKO

(54) FOOD PACKAGING MATERIAL SUITABLE FOR RECYCLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To keep the quantity of a limonene volume-reducing agent to be repeatedly used during the recycling by setting the content of styrene monomer and styrene dimer to be not more than a specified value, respectively. SOLUTION: The content of styrene monomer is set not more than 200 ppm. When it exceeds approximately 200 ppm, the contamination of a recovered limonene volume-reducing agent becomes remarkable, and the quality of the agent is unpreferably degraded. The content of styrene dimer is set approximately not more than 300 ppm. The styrene dimer here includes the total amount of the linear dimer and the cyclic dimer. The contamination of the limonene volume-reducing agent is suppressed to a minimum. Since the recycling frequency of the agent itself is remarkably improved, the life time of the limonene volume- reducing agent itself can be increased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-7019

(P2000-7019A)

(43)公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FΙ

テーマコート*(参考)

B 6 5 D 65/40

C 0 8 L 25/04

B 6 5 D 65/40

D 3E086

C 0 8 L 25/04

審査請求 未請求 請求項の数17 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

(22)出顧日

特願平10-187035

平成10年6月18日(1998.6.18)

(71)出顧人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 佐藤 尚彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74)代理人 100068238

弁理士 清水 猛 (外3名)

Fターム(参考) 3E086 AD05 AD06 BA16 BB41 BB90

CA01 DA08

(54) 【発明の名称】 リサイクルに適した食品包装材

(57) 【要約】

【課題】 特にリモネン系減容剤を用いたリサイクルシ ステムにおいて、繰り返し使用における該減容剤の品質 保持の点において優れた特性を有するスチレン系重合体 からなる食品包装材を提供する。

【解決手段】 スチレン系重合体からなり、かつスチレ ンモノマーの含有量が200ppm以下であり、かつス チレンダイマーの含有量が300ppm以下であること を特徴とする食品包装材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系重合体からなり、かつスチレンモノマーの含有量が200ppm以下であり、かつスチレンダイマーの含有量が300ppm以下であることを特徴とする食品包装材。

【請求項2】 食品包装材が押し出し発包成形体を成形してなるものであることを特徴とする請求項1記載の食品包装材。

【請求項3】 食品包装材が生鮮食品用発泡トレーであることを特徴とする請求項2記載の食品包装材。

【請求項4】 食品包装材が即席麺容器であることを特徴とする請求項2記載の食品包装材。

【請求項5】 食品包装材が納豆容器であることを特徴とする請求項2記載の食品包装材。

【請求項6】 食品包装材が無延伸押し出しシートを成 形してなるものであることを特徴とする請求項1記載の 食品包装材。

【請求項7】 食品包装材が弁当または惣菜容器であることを特徴とする請求項6記載の食品包装材。

【請求項8】 食品包装材が2軸延伸押し出しシートを成形してなるものであることを特徴とする請求項1記載の食品包装材。

【請求項9】 食品包装材が弁当または惣菜容器の蓋であることを特徴とする請求項8記載の食品包装材。

【請求項10】 食品包装材がフードバッケージであることを特徴とする請求項8記載の食品包装材。

【請求項11】 食品包装材が射出中空成形してなるものであることを特徴とする請求項1記載の食品包装材。

【請求項12】 食品包装材が乳酸菌飲料容器であることを特徴とする請求項11の食品包装材。

【請求項13】 食品包装材が射出成形してなるものであることを特徴とする請求項1記載の食品包装材。

【請求項1.4】 食品包装材がヨーグルト容器であることを特徴とする請求項1.3記載の食品包装材。

【請求項15】 食品包装材が飲料カップであることを特徴とする請求項6、11、13のいずれかに記載の食品包装材。

【請求項16】 スチレンモノマーの含有量が100p pm以下であることを特徴とする請求項1~15のいず れかに記載の食品包装材。

【請求項17】 スチレン系重合体が、ラジカル重合スチレン系重合体、およびアニオン重合スチレン系重合体の各々いずれか単独、もしくは各々の任意の混合物からなることを特徴とする請求項1~16のいずれかに記載の食品包装材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、リサイクルに適した食品包装材に関する。更に詳細に述べれば、スチレン系重合体から成形してなる食品包装用材のリサイクル技

術の1つであるリモネン系減容剤を用いた溶解回収リサイクルに際して、dーリモネンを主体としたリモネン系減容剤の品質を低下させることなく、該減容剤の繰り返し使用において、大幅にリサイクル性が改良された食品包装材に関する。

[00002]

(2)

【従来の技術】近年、スーパーマーケット等で精肉、鮮魚の包装材として幅広く使用されている生鮮食品用発泡トレーや、きゅうりや貝割れ大根等の透明容器、即席麺容器、コンピニエンスストア等で使用されている弁当容器、屋台の焼きそば等に使用される蓋容器一体のフードパッケージ、航空機内サービス等に使用される透明飲料カップ等は、軽くて丈夫、かつ水に強い等の利点を生かした食品包装材として、大量に消費されている。

【0003】数年前までは、これらは用済み後、廃棄物として焼却、埋め立て等により処分されていた。一方、回収さえ行えば、これらの食品包装材の利用価値は非常に高く、近年の環境問題意識の高まりとあいまって、建材や日用雑貨等へ加工するリサイクルも盛んである。このリサイクルに際して従来最もネックとなっていたのが、これらの食品包装材の「かさばり」であり、殊に生鮮食品用発泡トレーを主体とした発泡ポリスチレンは、なお更この問題に直面していた。この回収過程における物流効率の悪さが回収コストの大半を占め、リサイクルの気運の高まりに対する障害となっていた。

【0004】一方で、柑橘系果実の皮から抽出した「dーリモネン」はポリスチレンの優れた溶解剤であることは知られている。近年、これに着目したポリスチレン、殊に発泡ポリスチレンの回収およびリサイクルシステムが脚光を浴びている。該技術は、天然成分であるリモネンを利用して、発泡ポリスチレンを溶解させることにより、その体積を数10~数100分の1に減容し、回収コストを低減させることにより、回収効率を飛躍的に向上させることを目的としている。もちろん、この技術は、リサイクルの対象の素材がポリスチレン樹脂を中心としたスチレン系重合体であれば、好ましく溶解・回収し、リサイクルが可能である。

【0005】また、dーリモネン自身も柑橘系飲料の絞り粕から抽出していることから、完全な天然原料であり、環境にも人体にも優しいメリットを兼ね備えている。一方、熱を加えて体積を圧縮し、回収するリサイクル技術もあるが、熱を加えることにより、ポリスチレンは主鎖の切断や、分解によるスチレンモノマーの生成等、化学構造に変化をもたらし、再生利用の観点から、リモネン系減容剤を用いた溶解回収技術の方が優れていると言える。リモネン系減容剤を用いた溶解回収技術のもう1つの特長として、食品包装材を回収して再生樹脂ペレットを製造する際に、リモネン系減容剤もまた、回収し、再利用することが可能な点である。

【0006】しかし、食品包装材に使用されているスチ

レン系重合体には、通常、300~1000ppmの残留スチレンモノマーが含まれている。このスチレンモノマーとリモネンの沸点が比較的近いことから、リモネン系減容剤の回収時にこのスチレンモノマーが混入し、繰り返しリモネン系減容剤をリサイクルして使用していくうちに、減容剤としての品質が極度に低下するという問題があった。更に、該スチレン系重合体には、300~2000ppm程度のダイマーが含まれており、これ自身はやや高沸点化合物であるが、回収食品包装材中に多量に存在していると、スチレンモノマーと同様、リモネン系減容剤の回収時にこのダイマーが混入したり、場合によっては、該ダイマーが更にスチレンモノマーに分解し、スチレンモノマーとしてリモネン系減容剤に混入することから、先述と同様、減容剤としての品質を極度に低下させる要因の1つとなっていた。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、現代生活において幅広く使用されているスチレン系重合体からなる食品包装材において、リモネン系減容剤を使用したリサイクルを行う際の、繰り返し使用されるリモネン系減容剤の品質保持の観点において、大幅に改良され、更にリサイクルエネルギーの低減化を実現し得るリサイクル性に優れた食品包装材を提供するものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の点を鑑み鋭意検討を重ねた結果、以下に示す食品包装材が、前記課題を全て解決することを見出し、本発明に至った。すなわち本発明は、スチレン系重合体であって、スチレンモノマーの含有量が200ppm以下であり、かつスチレンダイマーの含有量が300ppm以下であることを特徴とする食品包装材、である。以下、本発明に関して詳細に述べる。

【0009】本発明におけるスチレン系重合体は、主としてスチレンを主原料として得られる重合体のことを指す。例えば、非ゴム補強ポリスチレン(GPPS)、スチレンーメタクリル酸共重合体(SMAA)、ゴム補強ポリスチレン(HIPS)、スチレンーブタジエン共重合体(SBC)がこれに該当する。一例を挙げると、生鮮食品用トレーや即席麺容器、納豆容器等の発泡成形容器、あるいは2軸延伸押し出しシートを2次成形してなる食品包装材には、GPPSが好適であり、更には電子レンジ対応等、より高い耐熱性を要求される用途ではSMAAが好適である。一方、飲料コップの場合にはその用途や特性に応じて、場合によってこれらを組み合わせることにより、いずれの素材をも使用することが可能である。

【0010】本発明における食品包装材の成形方法は、発泡押し出し成形、無延伸押し出しシート成形、2軸延伸押し出しシート成形、9出成形のいずれかの手法を用いて、必要があれば2次成形加工を経て

製造される。例えば、発泡押し出し成形の場合、生鮮食品用トレー、あるいはドンブリ状や角状の即席麺容器、納豆容器等に成形する前に、まず溶融樹脂に発泡剤であるガスを含浸させ、発泡ボリスチレンシートを成形する。得られた発泡シートを所望の形状に2次成形することにより、本発明の目的とする食品包装材を得ることができる。

【0011】その他、コンビニエンスストア等で使用されている弁当容器、惣菜容器、あるいはその蓋類、屋台の焼きそば等で使用されているフードパッケージ等も、一旦延伸工程を経て、あるいは経ずしてシートを成形した後、2次成形を施すことにより目的とする食品包装材を得る。一方、射出中空成形より得られる乳酸菌飲料容器や飲料カップ、射出成形より得られるヨーグルト容器や飲料カップ等も、食品包装材の範疇に含まれる。

【0012】本発明で提案されている、食品包装材中に含有されるスチレンモノマーは200ppm以下であり、更に好ましくは100ppm以下である。200ppmを超えると、回収後のリモネン系減容剤のコンタミネーションが顕著となり、リモネン系減容剤の品質低下を招くことから好ましくない。スチレンモノマー量を200ppm以下とすることにより、リモネン系減容剤のコンタミネーションは最小限に抑制されることから、該減容剤自体の再利用回数は飛躍的に向上し、該減容剤自体のライフタイムの長期化が達成される。更に本発明で提案されている、食品包装材中に含有されるスチレンダイマーとは、直鎖ダイマー、環状ダイマーの総量を指している。各々のダイマーの化学構造を下記に構造式(1)~(3)で示す。

[0013]

【化1】

$$\begin{array}{c|c} CH_2-CH_2-C=CH_2 \\ \hline \end{array} \tag{1}$$

【0014】式(1)、(2)で示した直鎖ダイマー

は、例えば塊状ラジカル重合の場合、主として重合初期に生成することが知られているが、一方で機械的、熱的な外的要因による分子鎖の切断からも生成することから、アニオン重合ポリマー中にも微量ながら含まれていることも場合として有り得る。一方、式(3)で示した環状ダイマーは、ラジカル重合特有のダイマー構造であり、アニオン重合により得られるスチレン系重合体には始ど存在しないことが知られている。

【0015】また、家電等の緩衝材として汎用的に使用されているEPS、いわゆる「発泡スチロール」も先述と同一のホリスチレン樹脂を原料としていることから、同時に回収・リサイクルすることも可能である。この際も、本発明の趣旨を考慮すると、発泡スチロール中の残留モノマー量も、同様に200pm以下であることが好ましい。なお、発泡スチロールはその特異な製法上、塊状ラジカル重合スチレン系重合体と比較して、スチレンダイマー含量は極度に低いことが知られている。本発明における残留スチレンモノマーを200pm以下、かつスチレンダイマーの量を300pm以下とする重合技術、製造技術は、公知の既存技術のいずれを用いても良い。

【0016】例えば、残留モノマーに関して述べれば、塊状ラジカル重合によるスチレン系樹脂の製造過程において、最終仕上げ段階において、フラッシュタンクによる脱揮がなされるが、真空度を上げ、滞留時間を長期化すること等により、未反応の残留スチレンモノマーを200pm以下にさせることは可能である。また、フラッシュタンク工程の後、もしくは、フラッシュタンク工程を経ずして、高真空条件下で2軸押出機やニーダーを用いて残留スチレンモノマーを除去し、200pm以下にすることも可能である。

【0017】ここで、ラジカル重合には、塊状ラジカル重合、乳化重合、懸濁重合がこの範疇に含まれる。更に、シクロヘキサン等の溶媒を使用して、有機リチウム開始剤を用いたアニオン重合法によりポリマーへの転換率を高度に上げることにより、残留スチレンモノマーを200ppm以下にする方法も可能であり、該方法は公知である。スチレンモノマーの下限値について、理想的には0ppmに限りなく近い値であることが好ましいが、工業的に完全に0ppmを達成することは極めて困難である。

【0018】更に、スチレンダイマーに関して述べれば、塊状ラジカル重合においてバーオキサイド化合物等のラジカル開始剤を用いたり、アニオン重合プロセスを用いることにより、低減化は可能である。スチレンモノマーおよびスチレンダイマーの定量法について、本発明においては特に限定されないが、ガスクロマトグラフィーを用いることが一般的であり、好ましい。一例を挙げると、容器を構成する樹脂をメチルエチルケトン等の良溶媒に溶解させ、更にメクノール等の貧溶媒でボリマー

分を除去し、残った溶液をガスクロマトグラフにて定量を行う。この際、予め溶媒中に内部標準試料を加えておくと、簡易的かつ再現性良くスチレンモノマーおよびスチレンダイマーの定量が可能となる。

[0019]

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施例などを示す。ここで、この実施例などによって本発明は何ら限定されるものではない。実施例で採用した評価法を記す。スチレンモノマー濃度(ppm)は、pーメチルスチレンを、スチレンダイマー濃度(ppm)はトリフェニルメタンを各々内部標準試料として用い、ガスクロマトグラフィーにて定量を実施した。

[0020]

【0021】スチレンモノマー含量の異なる各々の発泡トレーを、dーリモネンの入った各々の溶解槽(内容量は全て500ml)に投入し溶解させた。発泡トレーを各々30個溶解させた後、蒸留分離機にて、dーリモネンとホリスチレンとを分離した。回収した各々のdーリモネンを再度、元の溶解槽へ戻し、再び同一スチレンモノマー含量の発泡トレーを30個溶解させ、再度蒸留分離機にて分離した。これら一連のサイクルを50回繰り返し、各dーリモネン中のスチレンモノマー量をガスクロマトグラフィーにて分析を行い、dーリモネンの品質の維持度を評価した。結果を表1に示す。

【0022】

【実施例3~4、比較例2】実施例1~2で作成した発泡押し出しシートより、2次成形を施して即席麺容器を大量に作成した。重量は1個当たり5.0gであった。これらの容器中のスチレンモノマー含量は、実施例1と同様、80ppm、180ppm、280ppmであり、同様にスチレンダイマー含量は各々120ppm、170ppm、220ppmであった。一度に36個溶解させて蒸留分離機にてdーリモネンを分離した以外は、実施例1と同一のテストを実施し、テスト後のdーリモネンの品質の維持度を同様に評価した。結果を表1に併せて示す。

[0023]

[0024]

【実施例7、比較例4】スチレンを単量体とし、ポリブ クジエン(旭化成工業(株)製、NF35:商品名)を 重合液中に溶解させ、エチルペンゼンを連鎖移動剤とし て、ラジカル開始剤を使用せずして塊状ラジカル重合を 実施した。更に仕上げの脱揮工程の真空度条件を随時変 化させることにより、スチレンモノマーおよびスチレン ダイマー含有量の異なる2種類のHIPSを得た。HI PS中のゴム量は6. 0%であった。この成形材料を用 いて、厚さり、5mmの無延伸押し出しシートを成形 し、次いで2次成形を施して弁当/惣菜容器を大量に作 成した。重量は1個当たり15gであった。これらの容 器中のスチレンモノマー含量は、各々の弁当、惣菜容器 の任意抽出サンプルの平均値(n=5)で90ppm、 180 p p m であり、同様にスチレンダイマー含量は各 々260ppm、500ppmであった。一度に12個 溶解させて蒸留分離機にてdーリモネンを分離した以外 は、実施例1と同一のテストを実施し、テスト後のd-リモネンの品質の維持度を同様に評価した。結果を表1 に併せて示す。

[0025]

【実施例 8、比較例 5】実施例 $1 \sim 2$ で重合した成形材料のうち2点を用いて、厚さ 0.3 mmの 2 軸延伸押し出しシートを成形し、次いで2次成形を施して、屋台のたこ焼あるいは焼きそばの容器に好適な蓋容器一体の透明フードバッケージを大量に作成した。重量は 1 個当たり 1 5 g であった。これらの容器中のスチレンモノマー含量は、実施例 $1 \sim 2$ と同様、 8 0 p p m および 2 8 0 p p m であり、同様にスチレンダイマー含量は各々 1 2 0 p p m、 2 2 0 p p m であった。一度に 1 2 個溶解させて蒸留分離機にて 1 1 1 2 1 2 1 2 1 2 1 2 1 3 1 3 1 4 1 4 1 5 1 5 1 5 1 6 1 7 1 7 1 8 1 7 1 8 1 7 1 8 1 8 1 9 p m 1 8 1 9 p m 1 8 1 9 p m 1 8 1 9 p p m 1 9 p p m 1 8 1 9 p p m 1 9 p p m 1 8 1 9 p p m 1 8 1 9 p p m 1 8 0 p p m 1 8 1 9 p p m 1 8 1 9 p p m 1 8 1 9 p p m 1 9 p p m 1 9 p p m 1 8 1 9 p p m 1 8 1 9 p p m

[0026]

【実施例9】スチレン系重合体として、HIPSであるスタイロンH9407(旭化成工業(株)製:商品名)を用いて、射出中空成形(インジェクションブローモールディング)により、乳酸菌飲料用容器を大量に成形した。重量は1個あたり6.0gであった。この乳酸菌飲料容器中のスチレンモノマー含量は、該容器の任意抽出サンプルの平均値(n=5)で150ppmであり、同様にスチレンダイマー含量は100ppmであった。一度に30個溶解させて蒸留分離機にてdーリモネンを分離した以外は、実施例1と同一のテストを実施し、テスト後のdーリモネンの品質の維持度を同様に評価した。結果を表1に併せて京す。

[0027]

【実施例10、比較例6】スチレン系重合体として、G PPSであるスタイロン685とSBCであるアサフレ ックス845(いずれも旭化成工業(株)製:商品名) を50:50でブレンドし、無延伸押し出しシートから 2次成形加工を経て飲料コップを大量に成形した。一 方、HIPSであるスタイロン475D(旭化成工業 (株)製:商品名)も同様に無延伸押し出しシートから 飲料コップを大量に成形した。重量は1個当たり6.0 gであった。各々のスチレンモノマー含量は、各々から の任意抽出サンプルの平均値(n=5)で、前者のHI PS/SBC系が150ppm、後者のHIPS系が2 70ppmであり、同様にスチレンダイマー含量は各々 130ppm、280ppmであった。一度に30個溶 解させて蒸留分離機にてオーリモネンを分離した以外 は、実施例1と同一のテストを実施し、テスト後のd-リモネンの品質の維持度を同様に評価した。結果を表 1 に併せて示す。

[0028]

【実施例11】スチレンを単量体とし、溶媒にシクロへキサンを用いてスチレン濃度を33体積等とし、開始剤に n ーブチルリチウムを使用してアニオン重合を実施し、脱溶媒後GPPSを得た。これらの成形材料を用いて、発泡押し出しシートを成形し、2次成形を施して生鮮食品用発泡トレーを大量に作成した。重量は1個当たり6.0gであった。これらの容器中のスチレンモノマー含量は任意抽出サンブルの平均値(n=5)で、10ppmであり、同様にスチレンダイマー含量は40ppmであった。一度に30個溶解させて蒸留分離機にてカリモネンを分離した以外は、実施例1と同一のテストを実施し、テスト後のカーリモネンの品質の維持度を同様に評価した。結果を表1に併せて示す。

[0029]

【表1】

_		_							
	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	比較例2	実施例5	実施例6	比較例3
食品包装材の程 類	生鮮食品用発泡トレー			即席麺容器			納豆容器		
スチレンモノマー 含量(ppm)	80	170	280	80	180	280	80	170	300
スチレンダイマー 含量(ppm)	120	170	220	120	170	220	120	170	220
50回リサイクル後 のdーリモネン中 のスチレンモノ マー温度(ppm)	180	650	3600	180	700	3600	180	650	4000
リモネン系滅容剤 としての品質	0	0	×	0	0	×	9	0	×
		1							
	実施例7	比較例4	実施例8	比較例5	実施	例9	実施例10	比較例6	実施例11
食品包装材の種		比較例4 8菜容器		比較例5 ッケージ		i例9 坎料容器		比較例6 コップ	実施例11 トレー
食品包装材の種 類 スチレンモノマー					乳酸菌			<u> </u>	
度品包装材の種類 スチレンモノマー含量(ppm) スチレンダイマー	弁当/梵	お菜容器	フードパ	ッケージ	乳酸菌(大料容器	飲料	コップ	トレー
度品包装材の種 類 スチレンモノマー 含量(ppm)	弁当/党 90	8. 東容器 180	フードパ 80	ッケージ 280	乳酸菌(大料容器 50	飲料 150	コップ 270	トレー 10

【0030】結果からも明らかなように、本発明にて提供される食品包装材は、dーリモネンによるリサイクルにおいて、dーリモネンの品質維持の観点でリサイクル性に優れていることは明らかである。

[0031]

【発明の効果】本発明にて提案されている特定の食品包 装材を、リモネン系減容剤による溶解回収リサイクル技 術を用いて回収・再生することにより、使用するリモネ ン系減容剤の品質を低下させること殆どなく、該減容剤の繰り返し使用において、大幅にその品質が維持され、 該減容剤のライフタイムの長期化に大きく寄与すること が可能となる。これにより、リモネン系減容剤を用いた 優れたリサイクル技術が、更にエネルギー的・資源的に も地球環境に優しいリサイクル技術となり、地球環境保 護的な観点において、その効果は極めて大きい。